

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 mai 2001 (03.05.2001)

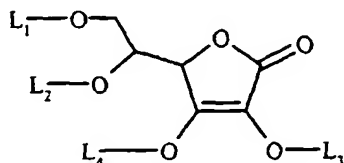
PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/30784 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C07F 7/08. 7/21, C08G 77/38, A61K 7/42, 31/695
- (74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal - D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02713
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Date de dépôt international: 29 septembre 2000 (29.09.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Données relatives à la priorité: 99/13355 26 octobre 1999 (26.10.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- Publiée:
— Avec rapport de recherche internationale.
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): XU, Jinzhu [CN/FR]; 46, rue Barbès, F-94200 Ivry s/Seine (FR). RICHARD, Hervé [FR/FR]; 31, rue Robert Schumann, F-93420 Villepinte (FR).
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SILICON COMPOUNDS DERIVED FROM ASCORBIC ACID

(54) Titre: COMPOSES SILICIÉS DERIVES DE L'ACIDE ASCORBIQUE



(I)

(57) Abstract: The invention concerns novel silicon compounds derived from ascorbic acid consisting of a silicon-containing chain or of silanes, comprising at least a radical A of formula (I) wherein: at least one of the radicals L is a divalent radical for fixing A on the silicon chain. The invention further concerns methods for preparing said compounds, compositions, in particular cosmetic or pharmaceutical, containing them, and their use as antioxidant and/or anti-free radical agent, particularly for treating oxidant stress, for treating the effects of exposure to the sun and for preventing ageing.

(57) Abrégé: L'invention concerne des nouveaux composés siliciés dérivés de l'acide ascorbique, constitués d'une chaîne siliconée ou étant des silanes, comportant au moins un radical A de formule (I) dans laquelle au moins un des radicaux L est un radical divalent permettant l'accrochage de A sur la chaîne siliciée. L'invention concerne également des procédés pour la préparation de ces composés, les compositions notamment cosmétiques ou pharmaceutiques les comprenant, et leur utilisation en tant qu'agent antioxydant et/ou agent anti-radicaux libres, en particulier pour traiter le stress oxydant, traiter les effets de l'exposition au soleil et prévenir le vieillissement.

WO 01/30784 A1

composés siliciés dérivés de l'acide ascorbique.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés siliciés d'acide ascorbique, liposolubles et stables. L'invention concerne également des compositions notamment cosmétiques ou pharmaceutiques comprenant ces nouveaux dérivés, ainsi que leur utilisation.

On connaît un certain nombre de dérivés du silicium. Ainsi, la demande de brevet FR2645863 décrit des complexes moléculaires formés d'un composé appartenant à la famille des silanols et d'un dérivé alcalin ou ammonium d'un acide organique ou minéral. On obtient ainsi des combinaisons moléculaires qui présentent l'avantage d'être solubles dans l'eau. Ce document cite notamment le complexe moléculaire formé d'un monométhylsilane triol et d'ascorbate de potassium. Toutefois, ainsi qu'il est spécifié dans ce document, la stabilité de ces complexes n'est pas très bonne, notamment lorsqu'ils sont en solution concentrée. En particulier, ils ont tendance à se polymériser ce qui provoque leur insolubilisation partielle.

On connaît également, par la demande de brevet WO96/10575, un dérivé bis-(diméthylsilyl)-2,3-5,6-ascorbate ou ascorbosilyl; dans ce cas, il s'agit d'un précurseur de fonctions silanols réactives, donc non stable également.

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux composés siliciés dérivés de l'acide ascorbique, lesdits composés étant liposolubles et présentant une bonne stabilité tant à l'état sec qu'en solution diluée ou concentrée.

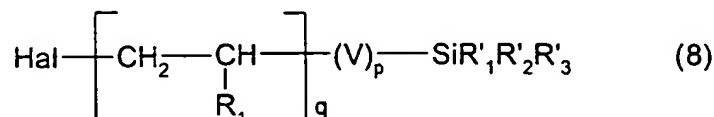
L'invention a donc pour objet de nouveaux composés siliciés dérivés de l'acide ascorbique tels que définis ci-après.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation des composés de formules (2) à (4) ci-après définies, par hydrosilylation du dérivé siloxanique ou silanique correspondant représenté par l'une des formules (5) à (7) ci-après définies,

sur un dérivé organique d'acide ascorbique choisi parmi les composés de formule (I') ci-après définie; suivie d'une déprotection du composé obtenu, par exemple

par hydrolyse acide des isopropylidènes et/ou débenzylation par hydrogénation catalytique.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation des dérivés silaniques de formule (2) ci-après définie, par réaction d'un dérivé de formule (I'') ci-après définie, avec un dérivé silanique de formule (8) suivante :



dans laquelle Hal représente un halogène et plus particulièrement le chlore ou l'iode et les radicaux R_1 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , V, p et q ont les mêmes significations que ci-dessus.

Encore un autre objet de l'invention est une composition notamment cosmétique ou pharmaceutique, comprenant un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable et au moins un composé silicié dérivé de l'acide ascorbique tel que défini ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un tel composé silicié dérivé de l'acide ascorbique en tant qu'agent antioxydant et/ou agent anti-radicaux libres, notamment dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

En particulier, cette utilisation peut être cosmétique pour, ou dans une composition cosmétique destinée à, traiter le stress oxydant et/ou traiter les effets de l'exposition au soleil et/ou prévenir le vieillissement notamment de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils et/ou des ongles.

Cette utilisation peut également être pour la préparation d'une composition pharmaceutique destinée à traiter le stress oxydant et/ou traiter les effets de l'exposition aux rayonnements ionisants ou solaires, et/ou prévenir le vieillissement notamment de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils et/ou des

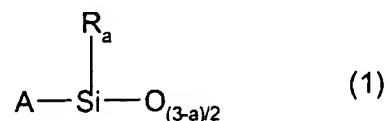
ongles, et/ou traiter les effets de l'utilisation de certains médicaments générateurs de radicaux libres.

Ainsi, la demanderesse a trouvé qu'en greffant de manière covalente sur une chaîne siliconée, un ou plusieurs dérivés d'acide ascorbique, on obtenait des composés nouveaux qui présentaient de très bonnes propriétés de solubilité dans les solvants organiques usuels, notamment dans les corps gras tels que les huiles, ainsi qu'une grande stabilité dans ces milieux ou en tant que tels.

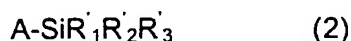
Par ailleurs, on a constaté que ces composés avaient d'excellentes propriétés cosmétiques.

Les composés selon l'invention sont donc caractérisés par le fait

- soit qu'ils sont constitués d'une chaîne siliconée comportant au moins une unité de formule (1) :



- soit qu'ils sont des silanes répondant à la formule (2) suivante :



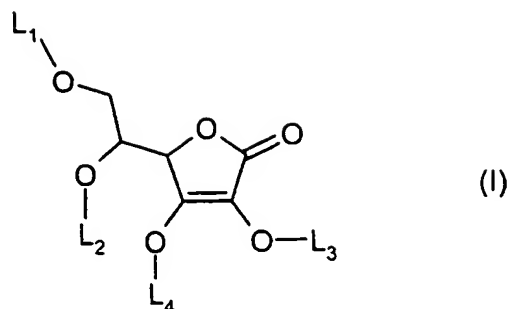
dans lesquelles :

- R désigne un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, éventuellement partiellement ou totalement halogéné, ou un groupe triméthylsilyloxy de formule -O-SiMe₃;

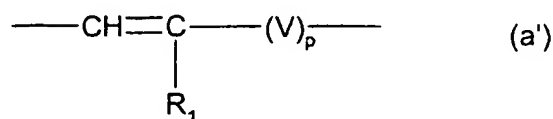
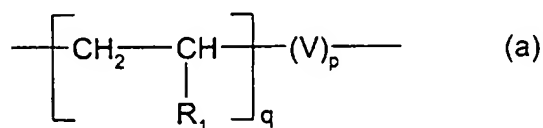
- a est égal à 1 ou 2,

- R'₁, R'₂, R'₃, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈, les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈, ou un groupe triméthylsilyloxy;

- A est un radical de formule (I) suivante :



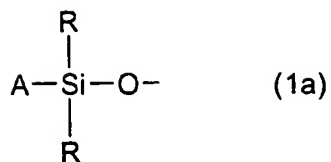
dans laquelle L_1 , L_2 , L_3 et L_4 représentent l'hydrogène ou un radical divalent de formule (a) ou (a') permettant l'accrochage du radical A sur la chaîne siliciée, sous réserve qu'au moins un des radicaux L_1 , L_2 , L_3 et L_4 , de préférence un seul desdits radicaux L_1 , L_2 , L_3 et L_4 , représente ledit radical divalent de formule (a) ou (a') suivante :



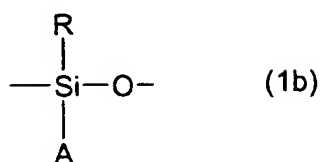
dans lesquelles :

- V est un radical hydrocarboné divalent en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en $\text{C}_2\text{-C}_8$, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé;
- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_8$, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé;
- p est 0 ou 1, q est 0 ou 1, étant donné que $p + q$ est différent de 0.

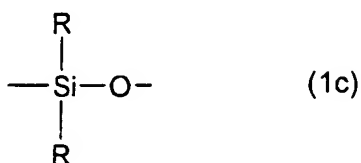
Les composés selon l'invention constitués d'une chaîne siliconée comportant au moins une unité de formule (1) ci-dessus comprennent donc, notamment, au moins une unité de formule (1a) :



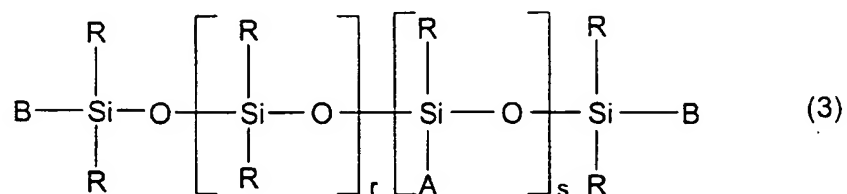
et/ou au moins une unité de formule (1b) :

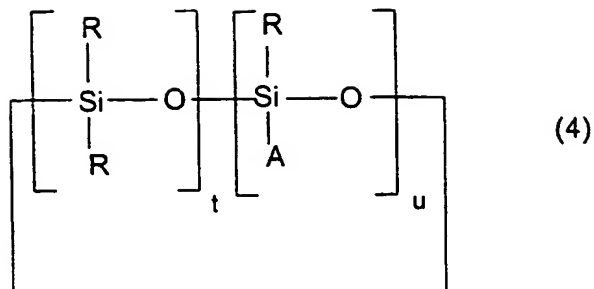


De préférence, ils peuvent comprendre en outre au moins une autre unité, par exemple de type (di-)alkylsiloxane de formule (1c) :



Ainsi, ils peuvent notamment être représentés par l'une des formules (3) ou (4) suivantes :





dans lesquelles :

- les radicaux B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et A,
- r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclus, de préférence entre 0 et 5,
- s est un nombre entier compris entre 0 et 20 inclus, de préférence choisi parmi 0, 1 ou 2, sous réserve que si s=0, alors au moins l'un des deux radicaux B, représente A,
- u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus, de préférence choisi parmi 1 ou 2,
- t est un nombre entier entre 0 et 9 inclus, de préférence choisi parmi 2, 3 ou 4,
- étant donné que t + u est compris entre 3 et 10 inclus, de préférence vaut 3, 4, 5 ou 6.

De préférence, les radicaux R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁-C₁₈, linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés, et les radicaux hydrocarbonés en C₁-C₈, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, partiellement halogénés, notamment fluorés.

Encore plus préférentiellement, on choisit les radicaux R, identiques ou différents, parmi les radicaux alkyles en C₁-C₁₀, linéaires ou ramifiés; le radical phényle; les radicaux alkyles fluorés en C₁-C₈, linéaires ou ramifiés.

On peut particulièrement citer les radicaux méthyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus particulièrement, au moins 80% en nombre des radicaux R sont des radicaux méthyle.

De préférence, les radicaux R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₆, notamment méthyle ou éthyle, et le groupe triméthylsilyloxy.

D'une manière générale, on préférera plus particulièrement les dérivés siliciés répondant à l'une des formules (1), (2), (3) ou (4), et présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- R est CH₃;
- B est CH₃;
- R₁, R₂, R₃ représentent CH₃ ou le groupe triméthylsilyloxy;
- R₁ est l'hydrogène ou CH₃;
- V est -CH₂- ou -CH₂-CH(OH)CH₂-;
- p est 1,
- r est compris entre 0 et 5 inclus,
- s est compris entre 1 et 2 inclus,
- t + u est compris entre 3 et 6.

De préférence, les radicaux divalents correspondant aux formules (a) ou (a') sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éventuellement hydroxylés, divalents en C₁-C₆ tels que les radicaux méthylène (-CH₂-), éthylène (-CH₂-CH₂-), propylène (-CH₂-CH₂-CH₂-), n-butylène (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), iso-butylène (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), les radicaux -CH=CH-CH₂- ,

-CH=C(CH₃)-CH₂-, -CH=CH-CH(CH₃)- et -CH₂-CH(OH)-CH₂-.

Parmi les dérivés siliciés préférentiels répondant à la formule (1), et plus particulièrement à la formule (3), on peut citer les composés suivants :

- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-(3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy)-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy)-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-[3-[3-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-2-hydroxy-propyloxy]-3-hydroxy-5H-furan-2-one et

- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-[3-[3-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-2-hydroxy-propyloxy]-4-hydroxy-5H-furan-2-one.

Parmi les dérivés siliciés préférentiels répondant à la formule (2), on peut citer les composés suivants :

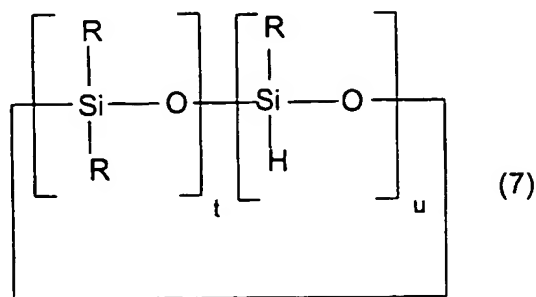
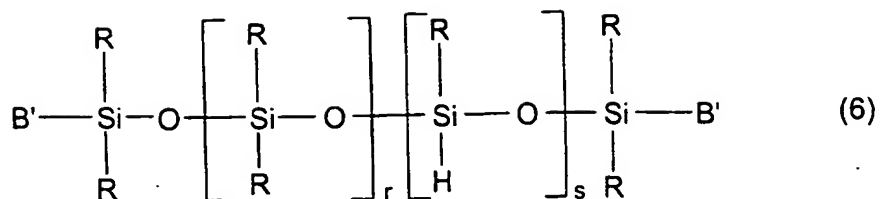
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthylsilanylméthoxy)-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-(3-triméthylsilanylpropyloxy)-5H-furan-2-one, et
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthylsilanylpropyloxy)-5H-furan-2-one

Pour préparer les dérivés de formules (1) à (4), on peut procéder classiquement en mettant en œuvre une réaction d'hydrosilylation à partir du dérivé siloxanique ou silanique correspondant dans lequel, par exemple, tous les radicaux A sont des atomes d'hydrogène. Ce dérivé siloxanique ou silanique est dénommé dans la suite de la présente description "dérivé à SiH".

Les groupes SiH peuvent être présents dans la chaîne et/ou aux extrémités de la chaîne siliciée. Ces dérivés à SiH sont des produits bien connus dans l'industrie des silicones et sont généralement disponibles dans le commerce. Ils sont par exemple décrits dans les brevets US-A-3220972, US-A-3697473 et US-A-4340709.

Les dérivés à SiH permettant la préparation des composés de formule (2) à (4) peuvent être représentés par les formules (5) à (7) suivantes :



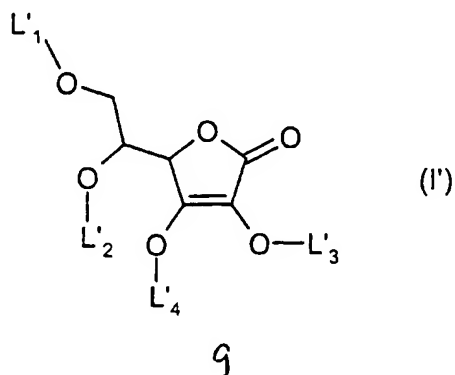


dans lesquelles :

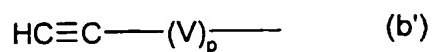
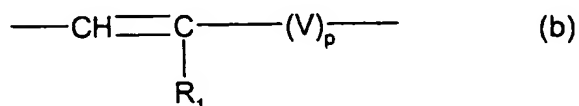
- $\text{R}'_1, \text{R}'_2, \text{R}'_3, \text{R}, r, s, t$ et u ont la signification donnée ci-dessus,
- B' , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et un atome d'hydrogène, sous réserve que si $s=0$, alors au moins l'un des deux radicaux B' représente H .

Afin de préparer les composés selon l'invention de formule (2) à (4) ci-dessus, on peut procéder de la manière suivante.

On effectue une réaction d'hydrosilylation du dérivé à SiH de formule (5), (6) ou (7), de préférence en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine, sur un dérivé organique d'acide ascorbique choisi parmi les composés de formule (I') suivante :

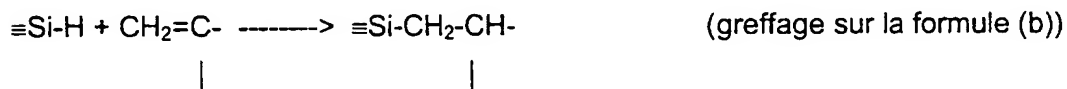


dans laquelle L'₁, L'₂, L'₃ et L'₄ représentent des groupements benzyloxy ou répondent à l'une des deux formules (b) et (b') suivantes :

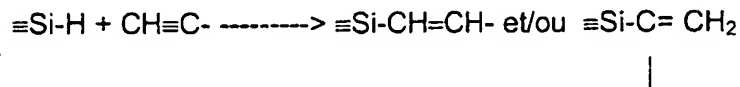


dans lesquelles R₁, V et p ont les mêmes significations que ci-dessus, les radicaux L'₁ et L'₂ pouvant en outre former ensemble avec le reste d'acide ascorbique un cycle méthylène dioxy substitué par au moins un groupement alkyle en C₁₋₆ ou un groupement phényle, notamment par un groupement méthyle, éthyle ou phényle, voire par deux groupements alkyles ou phényles; sous réserve qu'au moins un des radicaux L'₁, L'₂, L'₃ et L'₄ représente le radical (b) ou (b').

La réaction d'hydrosilylation peut donc s'effectuer selon l'une des deux réactions suivantes :

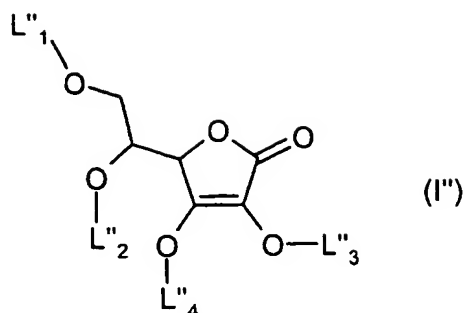


ou



(greffage sur la formule (b'))

Ces dérivés (I') peuvent notamment être obtenus par condensation, de manière classique, d'un halogénure d'alcène ou d'alcényle sur un dérivé de formule (I'') :



dans laquelle L''_1 , L''_2 , L''_3 et L''_4 représentent des groupements benzyloxy ou un atome d'hydrogène, sous réserve qu'au moins un des radicaux L''_1 , L''_2 , L''_3 et L''_4 représente l'hydrogène.

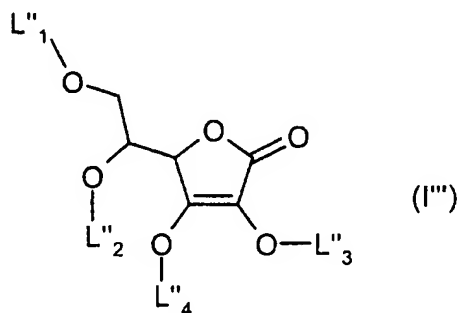
Ces dérivés de formule (I'') peuvent être préparés selon les modes opératoires usuels bien connus de l'homme du métier; certains sont notamment décrits dans la demande de brevet EP411184.

Après l'hydrosilylation du dérivé à SiH de formules (5), (6) ou (7) sur le dérivé d'acide ascorbique de formule (I'), on peut effectuer une déprotection du composé obtenu, selon les méthodes classiques de déprotection connues dans la littérature, par exemple par hydrolyse acide des isopropylidènes et/ou débenzylation par hydrogénation catalytique.

On obtient alors les composés de formules (2) à (4) ci-dessus selon l'invention.

Par ailleurs, il est possible de préparer les dérivés silaniques de formule (2) selon un autre procédé de synthèse qui consiste à faire réagir :

- un dérivé de formule (I'') :

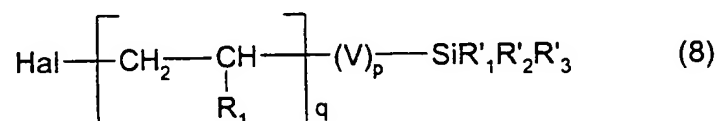


dans laquelle L["]₁, L["]₂, L["]₃ et L["]₄ représentent des groupements benzyloxy, un atome d'hydrogène,

les radicaux L["]₁ et L["]₂ pouvant en outre former ensemble avec le reste d'acide ascorbique un cycle méthylène dioxy substitué par au moins un groupement alkyle en C₁₋₆ ou un groupement phényle, notamment par un groupement méthyle, éthyle ou phényle, voire par deux groupements alkyles ou phényles;

sous réserve qu'au moins un des radicaux L["]₁, L["]₂, L["]₃ et L["]₄ représente l'hydrogène,

- avec un dérivé silanique de formule (8) suivante :



dans laquelle Hal représente un halogène et plus particulièrement le chlore ou l'iode et les radicaux R₁, R'₁, R'₂, R'₃, V, p et q ont les mêmes significations que ci-dessus.

Les composés selon l'invention sont généralement présents dans les compositions de l'invention dans des proportions comprises entre 0,1% et 10% en poids, de préférence entre 0,5% et 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions, qui peuvent notamment être des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, comprennent donc par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptables, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau du corps ou du visage, les muqueuses, les semi-muqueuses, le cuir chevelu, ainsi que les phanères telles que les ongles, les cheveux, les cils et les sourcils.

Les compositions selon l'invention peut se présenter sous toute forme galénique cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, telle que sous forme d'une lotion, suspension, dispersion, solution en milieu solvant ou hydroalcoolique, éventuellement multiphasée, éventuellement épaissie voire gélifiée; sous forme

d'un gel, d'une mousse, d'un spray, d'une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple; sous forme de poudre libre, compacte ou coulée; sous forme d'un solide ou d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Ainsi, la composition peut comprendre au moins un ingrédient choisi parmi les adjuvants habituellement utilisés dans le domaine considéré, tels que des corps gras, des solvants organiques, de l'eau, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensioactifs, des charges, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques et/ou amphotères, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments ou nanopigments, des actifs cosmétiques.

Parmi les corps gras, on peut citer les huiles et /ou les cires, notamment d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse; les acides gras en C_8-C_{32} ; les esters d'acides gras en C_8-C_{32} ; les alcools gras en C_8-C_{32} . On peut plus particulièrement citer la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, les huiles de silicones, volatiles ou non, les isoparaffines.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs en C_1-C_6 , tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement au composé conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

On a constaté que les composés de l'invention présentent une excellente liposolubilité, notamment dans les corps gras tels que le Miglyol, les alcools (éthanol notamment), les glycols (propylène glycol notamment) et les huiles siliconées (PDMS notamment). Par ailleurs, ils se répartissent uniformément dans les supports cosmétiques classiques contenant au moins une phase grasse ou un solvant organique cosmétiquement acceptable.

Par ailleurs, on a constaté que les composés selon l'invention pouvaient présenter de bonnes propriétés antioxydantes et/ou anti radicaux libres.

Ils trouvent donc une application tout particulière dans les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques destinées à traiter le stress oxydant et/ou traiter les effets de l'exposition au soleil et/ou prévenir le vieillissement notamment de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils et/ou des ongles.

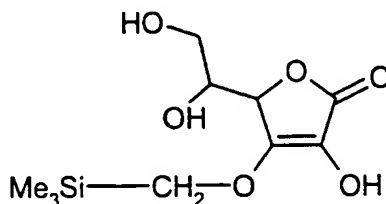
Les compositions les comprenant trouvent donc une application toute particulière comme composition à appliquer sur la peau du corps et/ou du visage, et/ou sur les cheveux, cils, sourcils et/ou ongles.

Notamment, ces compositions peuvent se présenter être utilisées :

- comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les UV (compositions antisolaires);
- comme composition cosmétique pour la protection ou de traitement ou soin des cheveux, notamment sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffant ou traitant, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux;
- comme composition de soin de la peau du corps et/ou du visage, telle que crème de traitement de l'épiderme, crème de jour, de nuit, crème anti-rides, crème hydratante, crème pour les mains ou les pieds;
- comme composition de maquillage des cils, des sourcils, des cheveux, du corps ou du visage, telle que fond de teint, rouge à lèvres, fards à paupières, fards à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", mascara, gel colorant, vernis à ongles.

L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples qui suivent.

Exemple 1: Préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one



a) 1^{ère} étape : préparation du 5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3-hydroxy-4-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one

On ajoute, sous azote, 19,26 g (0,09 mole) d'iodométhyl-triméthylsilane à un mélange de 12,96 g (0,06 mole) de 5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3,4-dihydroxy-5H-furan-2-one (préparé selon M.E. Jung et al. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6304) et de 7,56 g (0,09 mole) de bicarbonate de sodium dans 75 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO).

On chauffe le tout à 55°C pendant 19 heures. On refroidit et on verse dans 150 ml d'eau. On agite 1 heure à température ambiante (25°C). On filtre le précipité. On le rince à l'eau et on le sèche sous vide.

On obtient 11,1 g (rendement 61%) de produit recherché sous la forme d'un solide blanc.

Spectre H¹ RMN (CDCl₃, 200MHz) : 4,40 (d, J=4Hz, 1H) ; 4,15 (m, 2H) ; 4,07 (m, 1H) ; 3,89 (m, 2H) ; 1,28 (s, 3H) ; 1,25 (s, 3H) ; 0,00 (s, 9H).

b) 2^{ème} étape : préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one

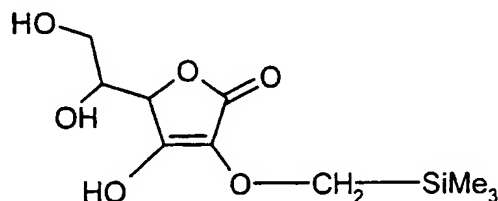
On chauffe à 50°C le dérivé précédent (6,4 g, 0,021 mole) dans un mélange de 80 ml de méthanol et de 40 ml de HCl 2N aqueux, pendant 2 heures. On évapore le mélange sous vide à 40°C pour éliminer la plupart du méthanol. On verse le résidu dans 200 ml d'eau. On neutralise le mélange avec du bicarbonate de sodium. On

extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na_2SO_4 . On évapore le solvant.

On obtient une huile incolore qui est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 50/50). On obtient 4,0 g (rendement 72%) du produit recherché sous la forme d'une huile incolore.

Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) : 4,54 (d, $J=2\text{Hz}$, 1H) ; 4,22 (m, 2H) ; 3,80 (m, 3H) ; 0,01 (s, 9H).

Exemple 2 : Préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthyl-silanylméthoxy)-5H-furan-2-one



a) 1^{ère} étape : préparation du 4-benzyloxy-5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3-hydroxy-5H-furan-2-one

A un mélange de 5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3,4-dihydroxy-5H-furan-2-one (21,62 g, 0,1 mole) et de bicarbonate de sodium (12,6 g, 0,15 mole) dans 125 ml de DMSO, sous azote, on ajoute du bromure de benzyloxy (13,0 ml, 0,11 mole). On chauffe le mélange à 55°C pendant 16 heures. On le refroidit et on le verse dans 250 ml d'eau. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na_2SO_4 . On évapore le solvant.

On obtient une huile brune qui est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 75/25) pour donner 13,8 g (rendement 45%) du produit recherché sous la forme d'une huile légèrement jaune.

Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) : 7,56 (m, 5H) ; 5,77 (s, 2H) ; 4,77 (d, $J=4\text{Hz}$, 1H) ; 4,46 (m, 1H) ; 4,20 (m, 2H) ; 1,55 (s, 3H) ; 1,48 (s, 3H).

b) 2^{ème} étape : préparation du 4-benzyloxy-5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one

A un mélange du produit précédent (8,0 g, 0,026 mole) et de carbonate de potassium (4,32 g, 0,031 mole), sous azote, on ajoute de l'iodométhyl-triméthylsilane (6,15 g, 0,029 mole). On agite le mélange à température ambiante pendant 48 heures. On le verse dans 200 ml d'eau. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na₂SO₄.

Après évaporation du solvant, on obtient une huile orangée (10,5 g) qui est utilisée directement dans l'étape suivante.

Spectre H¹ RMN (CDCl₃, 200MHz) : 7,27 (m, 5H) ; 5,34 (s, 2H) ; 4,40 (d, J=3Hz, 1H) ; 4,15 (m, 1H) ; 3,99 (m, 2H) ; 3,77 (m, 2H) ; 1,28 (s, 3H) ; 1,24 (s, 3H) ; 0,00 (s, 9H).

c) 3^{ème} étape : préparation du 4-benzyloxy-5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one

On dissout le produit précédent (10,5 g, 0,026 mole) dans 100 ml de méthanol. On ajoute 50 ml d'une solution aqueuse de HCl 2N. On chauffe le mélange à 50°C pendant 2 heures. On évapore le mélange sous vide à 40°C pour éliminer le méthanol. On verse le résidu dans 200 ml d'eau. On neutralise le mélange avec du bicarbonate de sodium. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé pour donner une huile jaune qui est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 60/40).

On obtient 5,6 g (rendement 61% en deux étapes) du produit recherché sous la forme d'une huile jaunâtre.

Spectre H¹ RMN (CDCl₃, 200MHz) : 7,27 (m, 5H) ; 5,35 (s, 2H) ; 4,55 (d, J=3Hz, 1H) ; 3,74 (m, 5H) ; 2,31 (d large, 1H) ; 2,06 (t, large, 1H) ; 0,00 (s, 9H).

d) 4^{ème} étape : préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one

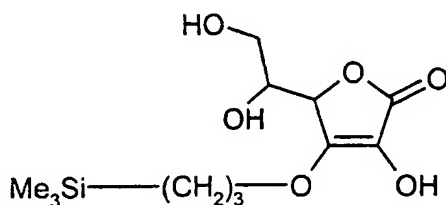
17

On dissout le dérivé précédent (5,2 g, 0,015 mole) dans 100 ml d'acétate d'éthyle. On ajoute 100 ml d'éthanol absolu. On ajoute ensuite 1 g de palladium sur charbon à 5%. On agite le mélange sous 12 bars d'hydrogène pendant 7 heures à température ambiante. On filtre le catalyseur.

On évapore le solvant pour obtenir 3,8 g (rendement 98%) du produit recherché sous la forme d'un solide blanc.

Spectre H^1 RMN (acétone- d_6 , 200MHz) : 4,74 (d, $J=2$ Hz, 1H) ; 3,82 (m, 1H) ; 3,71 (m, 2H) ; 3,63 (m, 2H) ; 0,00 (s, 9H).

Exemple 3 : Préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-(3-triméthylsilanylpropyloxy)-5H-furan-2-one



a) 1^{ère} étape : préparation du 5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3-hydroxy-4-(3-triméthylsilanyl-propyloxy)-5H-furan-2-one

A un mélange de 5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3,4-dihydroxy-5H-furan-2-one (8,64 g, 0,04 mole) et de bicarbonate de sodium (5,04 g, 0,06 mole) dans 50 ml de diméthylsulfoxyde, sous azote, on ajoute du iodo-3-propyl triméthyl silane (14,5 g, 0,06 mole). On chauffe le mélange à 55°C pendant 24 heures. On le refroidit et on le verse dans 300 ml d'eau. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na_2SO_4 . On évapore le solvant.

On obtient une huile brune qui est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 75/25) pour donner 8,8 g (rendement 67%) de produit recherché sous la forme d'une huile légèrement jaune.

Spectre H^1 RMN ($CDCl_3$, 200MHz) : 4,53 (d, $J=4$ Hz, 1H) ; 4,40 (t, $J=7$ Hz, 2H) ; 4,25 (m, 1H) ; 3,98 (m, 2H) ; 1,63 (m, 2H) ; 0,52 (m, 2H) ; 0,00 (s, 9H).

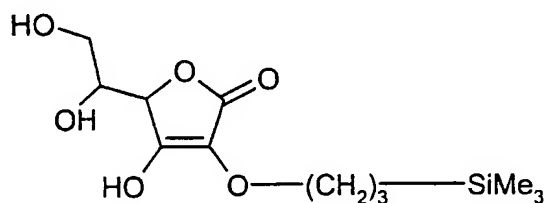
b) 2^{ème} étape : préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-(3-triméthyl-silanylpropyloxy)-5H-furan-2-one

On dissout le produit précédent (8,89 g, 0,03 mole) dans 100 ml de méthanol. On ajoute 50 ml d'une solution aqueuse de HCl 2N. On chauffe le mélange à 50°C pendant 2 heures. On évapore le mélange sous vide à 40°C pour éliminer le méthanol. On verse le résidu dans 100 ml d'eau. On neutralise le mélange avec du bicarbonate de sodium. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na₂SO₄. On évapore le solvant. L'huile jaunâtre obtenue est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 50/50).

On obtient 5,4 g (rendement 62%) du produit recherché sous la forme d'une huile incolore.

Spectre H¹ RMN (CDCl₃, 200MHz) : 4,65 (d, J=2Hz, 1H) ; 4,33 (m, 2H) ; 3,98 (m, 2H) ; 3,81 (m, 2H) ; 1,63 (m, 2H) ; 0,51 (m, 2H) ; 0,00 (s, 9H).

Exemple 4 : Préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthyl-silanylpropyloxy)-5H-furan-2-one



a) 1^{ère} étape : préparation du 4-benzyloxy-5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3-(3-triméthylsilanyl-propyloxy)-5H-furan-2-one

A un mélange de 4-benzyloxy-5-(2,2-diméthyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-3-hydroxy-5H-furan-2-one (14,8 g, 0,048 mole) et de carbonate de potassium (8,0 g, 0,058 mole), sous azote, dans 100 ml de diméthylsulfoxyde, on ajoute du iodo-3-propyl triméthylsilane (12,86 g, 0,053 mole). On agite le mélange à température ambiante

pendant 22 heures. On le verse dans 300 ml d'eau. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant, on obtient une huile orangée qui est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 5/1) pour donner 10,5 g (rendement 52%) de produit recherché sous la forme d'une huile incolore. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) : 7,39 (m, 5H) ; 5,50 (s, 2H) ; 4,55 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H) ; 4,30 (m, 1H) ; 4,01 (m, 4H) ; 1,67 (m, 2H) ; 1,40 (s, 3H) ; 1,37 (s, 3H), 0,50 (m, 2H) ; 0,00 (s, 9H).

b) 2^{ème} étape : préparation du 4-benzyloxy-5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-(3-triméthylsilanylpropyloxy)-5H-furan-2-one

On dissout le produit précédent (9,4 g, 0,025 mole) dans 80 ml de méthanol. On ajoute 40 ml d'une solution aqueuse d' HCl 2N. On chauffe le mélange à 50°C pendant 2 heures. On évapore le mélange sous vide à 40°C pour éliminer le méthanol. On verse le résidu dans 200 ml d'eau. On neutralise le mélange avec du bicarbonate de sodium. On extrait à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à l'eau salée et la sèche sur Na_2SO_4 . Le solvant est évaporé pour donner une huile jaune qui est purifiée sur silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 2/1). On obtient 8,0 g (rendement 94%) du produit recherché sous la forme d'une huile jaunâtre.

Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) : 7,39 (m, 5H) ; 5,50 (s, 2H), 4,71 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H) ; 4,01 (m, 3H) ; 3,80 (m, 2H) ; 2,47 (d large, 1H) ; 2,21 (t large, 1H) ; 0,50 (m, 2H) ; 0,00 (s, 9H).

c) 3^{ème} étape : préparation du 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthylsilanylpropyloxy)-5H-furan-2-one

On dissout le dérivé précédent (7,6 g, 0,02 mole) dans 100 ml d'acétate d'éthyle. On ajoute 100 ml d'éthanol absolu. On ajoute ensuite 1,2 g de palladium sur charbon à 5%. On agite le mélange sous 12 bars d'hydrogène pendant 7 heures à température ambiante. On filtre le catalyseur. On évapore le solvant et l'on obtient 5,7 g (rendement 98%) du produit recherché sous la forme d'un solide blanc.

Spectre H¹ RMN (acétone-d₆, 200MHz) : 4,84 (d, J=2Hz, 1H) ; 3,96 (m, 3H), 3,89 (m, 2H) ; 1,65 (m, 2H) ; 0,54 (m, 2H) ; 0,00 (s, 9H).

Exemple 5 : Crème solaire

On prépare une émulsion huile-dans-eau anti-solaire, comprenant :

- composé de l'exemple 1	1 g
- filtre UV (Mexoryl®XL)	4 g
- mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (DEHSCONET 390 de TENSIA)	7 g
- mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNTH SD de ISP)	2 g
- polydiméthylsiloxane (DC200 Fluid de DOW CORNING)	1,5 g
- benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ (FINSOLV TN de FINETEX)	16 g
- glycérine	20 g
-eau déminéralisée	qsp 100 g

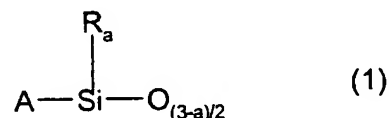
Exemple 6 : Gel conditionneur après-shampooing protecteur des cheveux

On prépare un gel conditionneur après-shampooing protecteur des cheveux, comprenant :

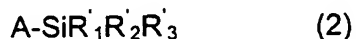
- composé de l'exemple 4	2 g
- polydiméthylsiloxane α , Ω -dihydroxylé/silicone volatile (Q2-1401 de DOW CORNING)	20 g
- copolymère réticulé acrylamide/acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (SEPIGEL 305 par SEPPIC)	1 g MA
- eau	qsp 100 g

REVENDEICATIONS

1. Composé silicié dérivé de l'acide ascorbique, caractérisé par le fait
- soit qu'il est constitué d'une chaîne siliconée comportant au moins une unité de formule (1) :

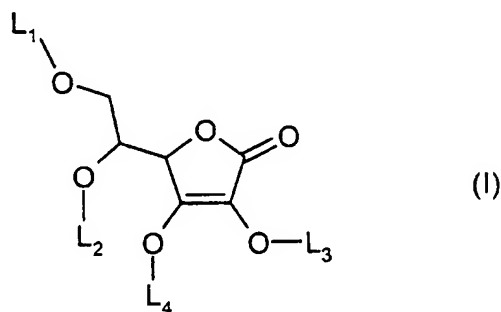


- soit qu'il est un silane répondant à la formule (2) suivante :



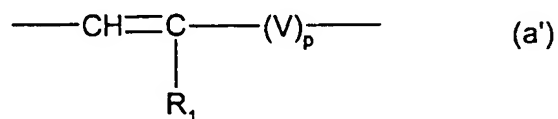
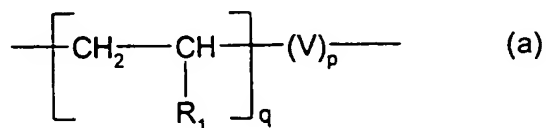
dans lesquelles :

- R désigne un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, éventuellement partiellement ou totalement halogéné, ou un groupe triméthylsilyloxy de formule -O-SiMe₃;
- a est égal à 1 ou 2,
- R'₁, R'₂, R'₃ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈, les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈, ou un groupe triméthylsilyloxy;
- A est un radical de formule (I) suivante :



dans laquelle L₁, L₂, L₃ et L₄ représentent l'hydrogène ou un radical divalent de formule (a) ou (a') permettant l'accrochage du radical A sur la chaîne siliciée, sous

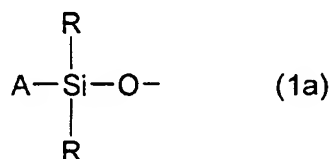
réserve qu'au moins un des radicaux L_1 , L_2 , L_3 et L_4 , de préférence un seul desdits radicaux L_1 , L_2 , L_3 et L_4 , représente ledit radical divalent de formule (a) ou (a') suivante :



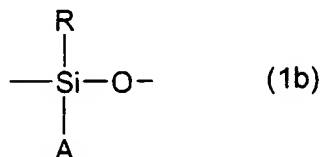
dans lesquelles :

- V est un radical hydrocarboné divalent en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un radical hydroxyle ou un radical alcoxy en $\text{C}_2\text{-C}_8$, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé;
- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_8$, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé;
- p est 0 ou 1, q est 0 ou 1, étant donné que p + q est différent de 0.

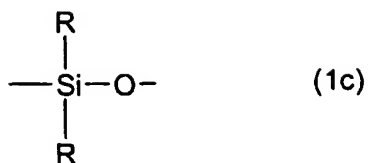
2. Composé selon la revendication 1, dans lequel la chaîne siliconée comporte au moins une unité de formule (1a) :



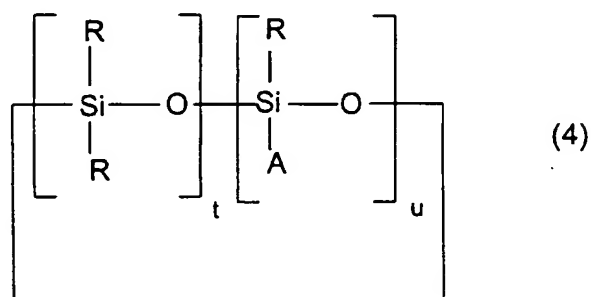
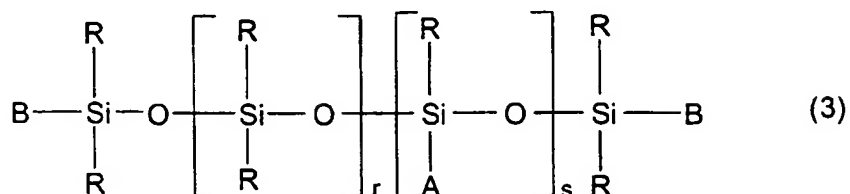
et/ou au moins une unité de formule (1b) :



et éventuellement au moins une autre unité, par exemple de type (di)-alkylsiloxane de formule (1c) :



3. Composé selon l'une des revendications précédentes, répondant à l'une des formules (3) ou (4) suivantes :



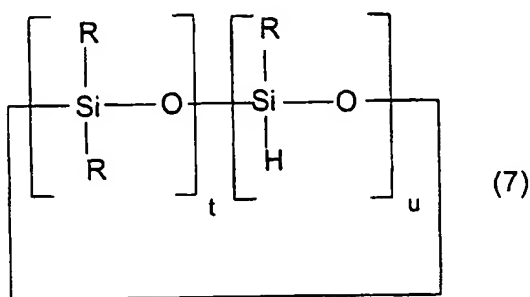
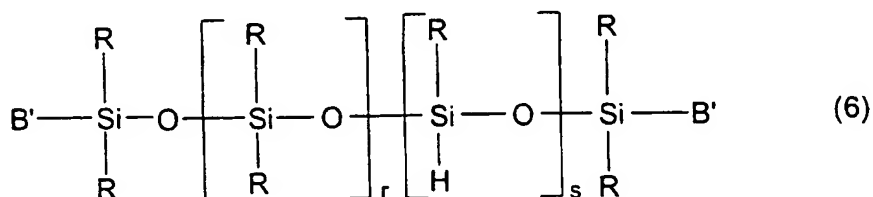
dans lesquelles :

- les radicaux B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et A,
- r est un nombre entier compris entre 0 et 50 inclus, de préférence entre 0 et 5,
- s est un nombre entier compris entre 0 et 20 inclus, de préférence choisi parmi 0, 1 ou 2, sous réserve que si s=0, alors au moins l'un des deux radicaux B, représente A,
- u est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus, de préférence choisi parmi 1 ou 2,
- t est un nombre entier entre 0 et 9 inclus, de préférence choisi parmi 2, 3 ou 4,
- étant donné que t + u est compris entre 3 et 10 inclus, de préférence vaut 3, 4, 5 ou 6.

4. Composé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les radicaux R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁-C₁₈, linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés, et les radicaux hydrocarbonés en C₁-C₈, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, partiellement halogénés, notamment fluorés; et plus particulièrement parmi les radicaux alkyles en C₁-C₁₀, linéaires ou ramifiés, notamment méthyle; le radical phényle; les radicaux alkyles fluorés en C₁-C₈, linéaires ou ramifiés, notamment 3,3,3-trifluoropropyle.
5. Composé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les radicaux R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₆, notamment méthyle ou éthyle, et le groupe triméthylsilyloxy.
6. Composé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les radicaux divalents correspondant aux formules (a) ou (a') sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éventuellement hydroxylés, divalents en C₁-C₆ tels que les radicaux méthylène (-CH₂-), éthylène (-CH₂-CH₂-), propylène (-CH₂-CH₂-CH₂-), n-butylène (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), iso-butylène (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), les radicaux -CH=CH-CH₂-, -CH=C(CH₃)-CH₂-, -CH=CH-CH(CH₃)- et -CH₂-CH(OH)-CH₂-.
7. Composé selon l'une des revendications précédentes, choisi parmi :
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-(3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy)-5H-furan-2-one,
 - la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy)-5H-furan-2-one,
 - la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-5H-furan-2-one,
 - la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-5H-furan-2-one,
 - la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-[3-[3-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-2-hydroxy-propyloxy]-3-hydroxy-5H-furan-2-one,

- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-[3-[3-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyloxy]-2-hydroxy-propyloxy]-4-hydroxy-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-triméthylsilanylméthoxy-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthylsilanylméthoxy)-5H-furan-2-one,
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-3-hydroxy-4-(3-triméthylsilanylpropoxy)-5H-furan-2-one, et
- la 5-(1,2-dihydroxy-éthyl)-4-hydroxy-3-(3-triméthylsilanylpropoxy)-5H-furan-2-one

8. Procédé de préparation des composés de formules (2) à (4), par hydrosilylation du dérivé siloxanique ou silanique correspondant représenté par l'une des formules (5) à (7) suivantes :

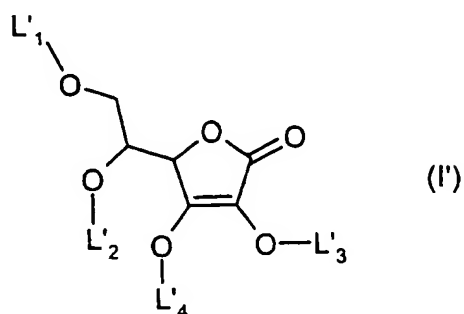


dans lesquelles :

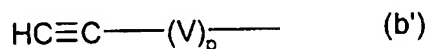
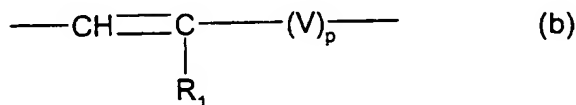
- R'_1 , R'_2 , R'_3 , R , r , s , t et u ont la signification donnée ci-dessus,

- B', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et un atome d'hydrogène, sous réserve que si $s=0$, alors au moins l'un des deux radicaux B' représente H;

sur un dérivé organique d'acide ascorbique choisi parmi les composés de formule (I') suivante :



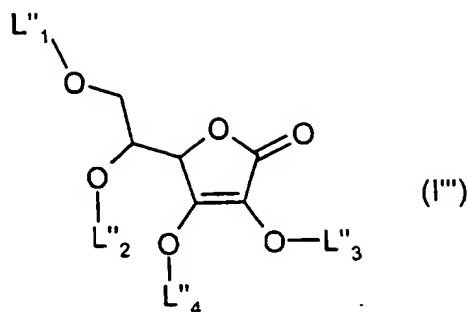
dans laquelle L', L', L' et L' représentent des groupements benzyloxy ou répondent à l'une des deux formules (b) et (b') suivantes :



dans lesquelles R₁, V et p ont les mêmes significations que ci-dessus, les radicaux L' et L' pouvant en outre former ensemble avec le reste d'acide ascorbique un cycle méthylène dioxy substitué par au moins un groupement alkyle en C₁₋₆ ou un groupement phényle, notamment par un groupement méthyle, éthyle ou phényle, voire par deux groupements alkyles ou phényles; sous réserve qu'au moins un des radicaux L', L', L' et L' représente le radical (b) ou (b');

suivie d'une déprotection du composé obtenu, par exemple par hydrolyse acide des isopropylidènes et/ou débenzylation par hydrogénation catalytique.

9. Procédé de préparation des dérivés silaniques de formule (2) par réaction d'un dérivé de formule (I'') :

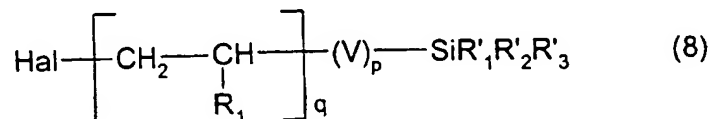


dans laquelle L''_1 , L''_2 , L''_3 et L''_4 représentent des groupements benzyloxy, un atome d'hydrogène,

les radicaux L''_1 et L''_2 pouvant en outre former ensemble avec le reste d'acide ascorbique un cycle méthylène dioxy substitué par au moins un groupement alkyle en C_{1-6} ou un groupement phényle, notamment par un groupement méthyle, éthyle ou phényle, voire par deux groupements alkyles ou phényles;

sous réserve qu'au moins un des radicaux L''_1 , L''_2 , L''_3 et L''_4 représente l'hydrogène,

avec un dérivé silanique de formule (8) suivante :



dans laquelle Hal représente un halogène et plus particulièrement le chlore ou l'iode et les radicaux R_1 , R'_1 , R'_2 , R'_3 , V, p et q ont les mêmes significations que ci-dessus.

10. Composition notamment cosmétique ou pharmaceutique, comprenant un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable et au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 7.

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le composé est présent à raison de 0,1% à 10% en poids, de préférence entre 0,5% et 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une des revendications 10 à 11, se présentant sous la forme d'une composition à appliquer sur la peau du corps et/ou du visage, et/ou sur les cheveux, cils, sourcils et/ou ongles.

13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, se présentant sous la forme d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les UV (compositions antisolaires); d'une composition cosmétique pour la protection ou de traitement ou soin des cheveux, notamment sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffant ou traitant, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux; d'une composition de soin de la peau du corps et/ou du visage, telle que crème de traitement de l'épiderme, crème de jour, de nuit, crème anti-rides, crème hydratante, crème pour les mains ou les pieds; d'une composition de maquillage des cils, des sourcils, des cheveux, du corps ou du visage, telle que fond de teint, rouge à lèvres, fards à paupières, fards à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", mascara, gel colorant, vernis à ongles.

14. Utilisation d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 7, en tant qu'agent antioxydant et/ou agent anti-radicaux libres.

15. Utilisation selon la revendication 14, dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

16. Utilisation cosmétique d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 7, pour, ou dans une composition cosmétique destinée à, traiter le stress oxydant et/ou traiter les effets de l'exposition au soleil et/ou prévenir le vieillissement notamment de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils et/ou des ongles.

17. Utilisation d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 7, pour la préparation d'une composition pharmaceutique destinée à traiter le stress oxydant

et/ou traiter les effets de l'exposition aux rayonnements ionisants ou solaires, et/ou prévenir le vieillissement notamment de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils et/ou des ongles, et/ou traiter les effets de l'utilisation de certains médicaments générateurs de radicaux libres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. J Application No

PCT/FR 00/02713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/08 C07F7/21 C08G77/38 A61K7/42 A61K31/695

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 843 411 A (HERNANDEZ, S. ET AL.) 1 December 1998 (1998-12-01) the whole document	1,13-17
A	WO 92 17184 A (SPECIAL ADVANCED BIOMATERIALS INC.) 15 October 1992 (1992-10-15) the whole document	1,13-17
A	EP 0 766 129 A (AGFA-GEVAERT AG) 2 April 1997 (1997-04-02) * page 32, composé I 62 *	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02713

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5843411	A	01-12-1998	NONE	
WO 9217184	A	15-10-1992	US 5686065 A	11-11-1997
			AU 1263592 A	02-11-1992
			JP 6507385 T	25-08-1994
			US 5891914 A	06-04-1999
EP 766129	A	02-04-1997	DE 19535939 A	03-04-1997
			JP 9114059 A	02-05-1997
			US 5726004 A	10-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02713

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07F7/08 C07F7/21 C08G77/38 A61K7/42 A61K31/695		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07F C08G A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 843 411 A (HERNANDEZ, S. ET AL.) 1 décembre 1998 (1998-12-01) le document en entier ---	1,13-17
A	WO 92 17184 A (SPECIAL ADVANCED BIOMATERIALS INC.) 15 octobre 1992 (1992-10-15) le document en entier ---	1,13-17
A	EP 0 766 129 A (AGFA-GEVAERT AG) 2 avril 1997 (1997-04-02) * page 32, composé I 62 * -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*8* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 décembre 2000</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14/12/2000</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Rinkel, L</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02713

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5843411 A	01-12-1998	AUCUN	
WO 9217184 A	15-10-1992	US 5686065 A	11-11-1997
		AU 1263592 A	02-11-1992
		JP 6507385 T	25-08-1994
		US 5891914 A	06-04-1999
EP 766129 A	02-04-1997	DE 19535939 A	03-04-1997
		JP 9114059 A	02-05-1997
		US 5726004 A	10-03-1998